

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000119231 A

(43) Date of publication of application: 25.04.00

(51) Int. Cl **C07C211/63**
A61K 7/13
C07D295/12
D06P 3/08

(21) Application number: 11249372

(71) Applicant: L'OREAL SA

(22) Date of filing: 02.09.99

(72) Inventor: GENET ALAIN
LAGRANGE ALAIN

(30) Priority: 02.09.98 FR 98 9810979

(54) NEW CATIONIC ORTHO-PHENYLENEDIAMINE,
 ITS USE IN OXIDATIVE DYEING OF KERATIN
 FIBER, DYEING COMPOSITION AND METHOD OF
 DYEING

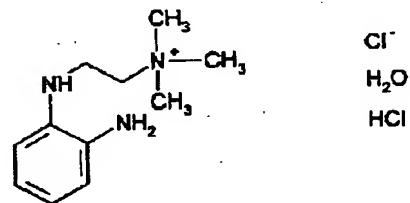
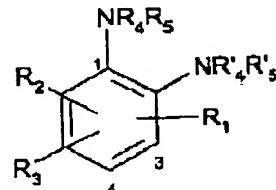
range of color tones can be obtained by including
 0.0005-12 wt.% of the compound of formula I based
 on the whole amount of the composition.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound suitable as an autoxidative compound for oxidative dyeing use or coupler or oxidative base and exhibiting high resistance to various treatments on keratin fiber.

SOLUTION: This new compound is a compound of formula I (R1 to R3 are each H, a halogen, 1-6C alkylcarbonyl or the like; R4, R'4, R5 and R'5 are each H, a 1-6C alkyl, 1-6C monohydroxyalkyl, 2-6C polyhydroxyalkyl or the like) or an acid addition salt thereof, e.g. [2-(2-aminophenylamino)ethyl]trimethylammonium monochloride monohydrate. The compound of formula I is easily obtained, for example, by reducing the corresponding cationic nitro compound (cationic o-nitroaniline compound). The other objective dyeing composition affording intense coloration in a wide

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



I

II

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119231

(P 2 0 0 0 - 1 1 9 2 3 1 A)

(43) 公開日 平成12年4月25日(2000.4.25)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C07C211/63		C07C211/63	
A61K 7/13		A61K 7/13	
C07D295/12		C07D295/12	Z
D06P 3/08		D06P 3/08	A
		審査請求 有 請求項の数27 O L (全15頁)	

(21) 出願番号 特願平11-249372

(22) 出願日 平成11年9月2日(1999.9.2)

(31) 優先権主張番号 9810979

(32) 優先日 平成10年9月2日(1998.9.2)

(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

L O R E A L

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72) 発明者 アラン ジェネ

フランス国 93600 オネー スー ポア,
リュ デ コクリコ 9

(72) 発明者 アラン ラグランジ

フランス国 77700 クープヴレイ, リュ
ドウ モントリ 5

(74) 代理人 100109726

弁理士 園田 吉隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】新規のカチオン性オルトフェニレンジアミン、そのケラチン繊維の酸化染色への使用、染色用組成物及び染色方法

(57) 【要約】

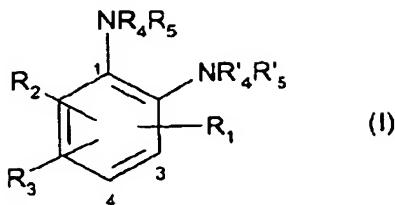
【課題】 ケラチン繊維が受けるであろう種々の処理に對して優れた耐性を有し、広範囲の色調において強い着色に至らしめることができ、染色用組成物用の酸化ベース、カップラー又は自己酸化化合物として使用される化合物を提供する。

【解決手段】 第4級化された脂肪族鎖及び少なくとも1つの第4級化され飽和した環を有する脂肪族鎖から選択される、少なくとも1つのカチオン性基を含有するモノベンゼン性オルトフェニレンジアミンを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の式(I)：

【化1】

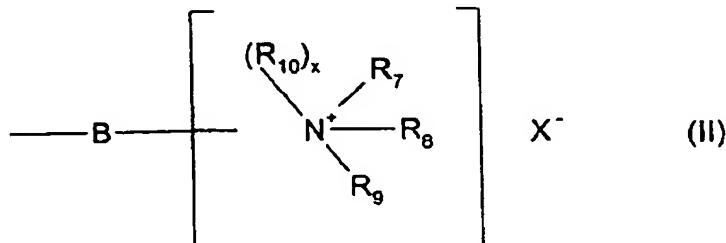


{上式(I)中、

- R_1 、 R_2 及び R_3 は同一でも異なっていてもよく、水素原子；ハロゲン原子；Z基；(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル基；アミノ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル基；N-Z-アミノ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル基；N-(C_1 ~ C_6)アルキルアミノ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル基；N, N-ジ(C_1 ~ C_6)アルキルアミノ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル基；アミノ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル(C_1 ~ C_6)アルキル基；N-Z-アミノ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル(C_1 ~ C_6)アルキル基；N-(C_1 ~ C_6)アルキルアミノ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル(C_1 ~ C_6)アルキル基；N, N-ジ(C_1 ~ C_6)アルキルアミノ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル(C_1 ~ C_6)アルキル基；カルボキシル基；(C_1 ~ C_6)アルキルカルボキシル基； C_1 ~ C_6 アルキルスルホニル基；アミノスルホニル基；N-Z-アミノスルホニル基；N-(C_1 ~ C_6)アルキルアミノスルホニル基；N, N-ジ(C_1 ~ C_6)アルキルアミノスルホニル(C_1 ~ C_6)アルキル基； C_1 ~ C_6 アミノスルホニルアルキル基；N-Z-アミノスルホニル(C_1 ~ C_6)アルキル基；N-(C_1 ~ C_6)アルキルアミノスルホニル(C_1 ~ C_6)アルキル基； C_1 ~ C_6 トリフルオロアルキル基； C_1 ~ C_6 アミノスルホニルアルキル基；N-Z-アミノスルホニル(C_1 ~ C_6)アルキル基；N, N-ジ(C_1 ~ C_6)アルキルアミノスルホニル(C_1 ~ C_6)アルキル基； C_1 ~ C_6 アルキルカルボニル基； C_1 ~ C_6 モノヒドロキシアルキル基； C_2 ~ C_6 ポリヒドロキシアルキル基；(C_1 ~ C_6)アルコキシ(C_1 ~ C_6)アルキル基； C_1 ~ C_6 トリフルオロアルキル基；シアノ基；OR₆ 又はSR₆ の基；(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル、(C_1 ~ C_6)アルキルカルボキシル、トリフルオロ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル、アミノ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル、N-Z-アミノ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル、N-(C_1 ~ C_6)アルキルアミノ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル、N, N-ジ(C_1 ~ C_6)アルキルアミノ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル、アルカルボニル、(C_1 ~ C_6)アルキルカルボキシル、カルバミル、N-(C_1 ~ C_6)アルキルカルバミル、N, N-ジ(C_1 ~ C_6)アルキルカルバミル、C₁~ C_6 アルキルスルホニル、アミノスルホニル、N-Z-アミノスルホニル

- ル、N-(C_1 ~ C_6)アルキルアミノスルホニル、N, N-ジ(C_1 ~ C_6)アルキルアミノスルホニル、チオカルバミル又はホルミル基で保護されたアミノ基、又はZ基で保護されたアミノ基であって、結合手Bが該アミノ基の窒素原子に直接結合するケトン官能基を有するもの；又はアミンが、 C_1 ~ C_6 アルキル、 C_1 ~ C_6 モノヒドロキシアルキル、 C_2 ~ C_6 ポリヒドロキシアルキル、(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル、カルバミル、N-(C_1 ~ C_6)アルキルカルバミル、N, N-ジ(C_1 ~ C_6)アルキルカルバミル、 C_1 ~ C_6 アルキルスルホニル、ホルミル、トリフルオロ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル、(C_1 ~ C_6)アルキルカルボキシル及びチオカルバミル基から選択される一又は二の同一又は異なる基、又はZ基で置換された、 C_1 ~ C_6 アミノアルキル基を表し；
- R_6 は、 C_1 ~ C_6 アルキル基； C_1 ~ C_6 モノヒドロキシアルキル基； C_2 ~ C_6 ポリヒドロキシアルキル基；Z基；(C_1 ~ C_6)アルコキシ(C_1 ~ C_6)アルキル基；アリール基；ベンジル基；カルボキシ(C_1 ~ C_6)アルキル基；(C_1 ~ C_6)アルキルカルボキシ(C_1 ~ C_6)アルキル基；シアノ(C_1 ~ C_6)アルキル基；カルバミル(C_1 ~ C_6)アルキル基；N-(C_1 ~ C_6)アルキルカルバミル(C_1 ~ C_6)アルキル基； C_1 ~ C_6 トリフルオロアルキル基； C_1 ~ C_6 アミノスルホニルアルキル基；N-Z-アミノスルホニル(C_1 ~ C_6)アルキル基；N, N-ジ(C_1 ~ C_6)アルキルカルバミル(C_1 ~ C_6)アルキル基； C_1 ~ C_6 アルキルスルホニルアルキル基；N-(C_1 ~ C_6)アルキルアミノスルホニル(C_1 ~ C_6)アルキル基； C_1 ~ C_6 アルキルアミノスルホニル(C_1 ~ C_6)アルキル基；(C_1 ~ C_6)アルキルスルフィニル(C_1 ~ C_6)アルキル基；(C_1 ~ C_6)アルキルスルホニル(C_1 ~ C_6)アルキル基；(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル(C_1 ~ C_6)アルキル基； C_1 ~ C_6 アミノアルキル基；アミンが、 C_1 ~ C_6 アルキル、 C_1 ~ C_6 モノヒドロキシアルキル、 C_2 ~ C_6 ポリヒドロキシアルキル、(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル、ホルミル、トリフルオロ(C_1 ~ C_6)アルキルカルボニル、(C_1 ~ C_6)アルキルカルボキシル、カルバミル、N-(C_1 ~ C_6)アルキルカルバミル、チオカルバミル及び C_1 ~ C_6 アルキルスルホニル基、及びZ基から選択される一又は二の同一又は異なる基で置換された C_1 ~ C_6 アミノアルキル基を表し；
- R_4 、 R'_4 、 R_5 及び R'_5 は同一でも異なっていてもよく、水素原子；Z基； C_1 ~ C_6 アルキル基； C_1 ~ C_6 モノヒドロキシアルキル基； C_2 ~ C_6 ポリヒドロキシアルキル基；(C_1 ~ C_6)アルコキシ(C_1 ~ C_6)アルキル基；アリール基；ベンジル基；シアノ(C_1 ~ C_6)アルキル基；カルバミル(C_1 ~ C_6)アルキル基；N-(C_1 ~ C_6)アルキルカルバミル(C_1 ~ C_6)アルキル基； C_1 ~ C_6 アルキルカルバミル(C_1 ~ C_6)アルキル基； C_1 ~ C_6 アルキルスルホニル基；チオカルバミル(C_1 ~ C_6)アルキル基； C_1 ~ C_6 アルキルカルバミル、チオカルバミル及び C_1 ~ C_6 アルキルスルホニル基、及びZ基から選択される一又は二の同一又は異なる基で置換された C_1 ~ C_6 アルキル基；チオカルバミル(C_1 ~ C_6)アルキル基

基; C_1-C_6 トリフルオロアルキル基; C_1-C_6 スルホアルキル基; (C_1-C_6) アルキルカルボキシ(C_1-C_6)アルキル基; (C_1-C_6) アルキルスルフィニル(C_1-C_6)アルキル基; C_1-C_6 アミノスルホニルアルキル基; $N-Z$ -アミノスルホニル(C_1-C_6)アルキル基; $N-(C_1-C_6)$ アルキルアミノスルホニル(C_1-C_6)アルキル基; N, N -ジ(C_1-C_6)アルキルアミノスルホニル(C_1-C_6)アルキル基; (C_1-C_6) アルキルカルボニル(C_1-C_6)アルキル基; C_1-C_6 アミノアルキル基; アミンが、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル、 C_2-C_6 ポリヒドロキシア



[上式(II)中:

・Bは1~14の炭素原子を有していてもよい直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、酸素、硫黄又は窒素原子等の一又は複数のヘテロ原子が挿入されていてもよく、一又は複数のヒドロキシル又は C_1-C_6 アルコキシ基で置換されていてもよく、一又は複数のケトン官能基を担持していてもよい結合手であり；
 ・ R_7 、 R_8 及び R_9 は同一でも異なっていてもよく、 C_1-C_6 アルキル基、 C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル基、 C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル基、 (C_1-C_6) アルコキシ(C_1-C_6)アルキル基、シアノ(C_1-C_6)アルキル基、アリール基、ベンジル基、 C_1-C_6 カルバミルアルキル基；トリ(C_1-C_6)アルキルシラン(C_1-C_6)アルキル基、又はアミンが(C_1-C_6)アルキルカルボニル、カルバミル又は C_1-C_6 アルキルスルホニル基で保護された C_1-C_6 アミノアルキル基を表し； R_7 、 R_8 及び R_9 基の2つは、それらが結合している窒素原子と共に、飽和した5又は6員の炭素環又は一又は複数のヘテロ原子を含有する環を形成可能であり、該環は非置換又は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、 C_1-C_6 アルキル基、 C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル基、 C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアノ(C_1-C_6)アルキル基、 C_1-C_6 アルコキシ基、トリ(C_1-C_6)アルキルシラン(C_1-C_6)アルキル基、アミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、 (C_1-C_6) アルキルカルボニル基、チオ基、 C_1-C_6 チオアルキル基、 C_1-C_6 アルキルチオ基、アミノ基、又は(C_1-C_6)アルキルカルボニル、カルバミルもしくは C_1-C_6 アルキルスルホニル基で保護されたアミノ基で置換され得るものあり；また、 R_7 、 R_8 及び R_9 基の1つは、第1のZ基と同一又は

ルキル、 (C_1-C_6) アルキルカルボニル、カルバミル、 $N-(C_1-C_6)$ アルキルカルバミル、又は N, N -ジ(C_1-C_6)アルキルカルバミル、 C_1-C_6 アルキルスルホニル、ホルミル、トリフルオロ(C_1-C_6)アルキルカルボニル、 (C_1-C_6) アルキルカルボキシル及びチオカルバミル基から選択される一又は二の同一又は異なる基、又はZ基で置換された C_1-C_6 アミノアルキル基を表し；

・Zは次の式(II)：

10 【化2】

20 異なる第2のZ基を表し得るものであり；

・ X^- は一価又は二価のアニオンを表し；

・ R_{10} は、 C_1-C_6 アルキル基； C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル基； C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル基；アリール基；ベンジル基； C_1-C_6 アミノアルキル基、アミンが(C_1-C_6)アルキルカルボニル、カルバミル又は C_1-C_6 アルキルスルホニル基で保護された C_1-C_6 アミノアルキル基；カルボキシ(C_1-C_6)アルキル基；シアノ(C_1-C_6)アルキル基；カルバミル(C_1-C_6)アルキル基； C_1-C_6 トリフルオロアルキル基；トリ(C_1-C_6)アルキルシラン- (C_1-C_6) アルキル基； C_1-C_6 スルホンアミドアルキル基；(C_1-C_6)アルキルカルボキシ(C_1-C_6)アルキル基；(C_1-C_6)アルキルスルフィニル(C_1-C_6)アルキル基；(C_1-C_6)アルキルスルホニル(C_1-C_6)アルキル基；(C_1-C_6)アルキルケト(C_1-C_6)アルキル基； $N-(C_1-C_6)$ アルキルカルバミル(C_1-C_6)アルキル基； $N-(C_1-C_6)$ アルキルスルホンアミド(C_1-C_6)アルキル基を表し；

・ x は0又は1の整数で；次の条件：

40 - $x=0$ の場合、結合手Bは R_7 ないし R_9 基を担持する窒素原子に結合しており；
 - $x=1$ の場合、 R_7 ないし R_9 基の2つは、それらが結合している窒素原子と共に、上述した5又は6員の飽和した環を形成し；結合手Bは該飽和した環の炭素原子により担持されている、を有するものである]の基を表し；

- Z基の数は少なくとも1であり；

- R_4 及び/又は R_5 及び/又は R'_4 及び/又は R'_5 が、結合手Bがケトン官能基を含有するアルキル鎖を表すZ基である場合、該ケトン官能基は- NR_4R_5 又

50

は-NR', R'の窒素原子に直接結合しない; と理解される}の化合物及びその酸付加塩類。

【請求項2】 Xが、塩素、臭素、フッ素又はヨウ素等のハロゲン原子、水酸化物、硫化水素塩又は硫酸(C₁-C₆)アルキルを表すことを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 前記飽和した5又は6員の炭素ベース環(炭素環)又は一又は複数のヘテロ原子を含有する環が、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環又はモルホリン環であり、該環は非置換か、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、C₁-C₆アルキル基、C₁-C₆モノヒドロキシアルキル基、C₂-C₆ポリヒドロキシアルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアノ(C₁-C₆)アルキル基、C₁-C₆アルコキシ基、トリ(C₁-C₆)アルキルシラン(C₁-C₆)アルキル基、アミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、(C₁-C₆)アルキルカルボニル基、チオ基、C₁-C₆チオアルキル基、C₁-C₆アルキルチオ基、アミノ基、又は(C₁-C₆)アルキルカルボニル、カルバミルもしくはC₁-C₆アルキルスルホニル基で保護されたアミノ基で置換され得ることを特徴とする請求項1又は2に記載の化合物。

【請求項4】 - {2-[2-アミノフェニルアミノ]エチル} トリメチルアンモニウム-モノクロリド-モノヒドロアート;

- [2-(2-アミノ-5-クロロフェニルアミノ)エチル] トリメチルアンモニウム-モノクロリド;

- [2-(2-アミノ-6-クロロフェニルアミノ)エチル] トリメチルアンモニウム-モノクロリド;

- [2-(2-アミノ-4-クロロフェニルアミノ)エチル] トリメチルアンモニウム-モノクロリド;

- {2-[2-アミノ-4-クロロ-5-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニルアミノ]エチル} トリメチルアンモニウム-モノクロリド;

- [2-(2-アミノ-5-メトキシフェニルアミノ)エチル] トリメチルアンモニウム-モノクロリド;

- [2-(2-アミノフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウム-モノブロミド;

- 4-[2-(2-アミノフェニルアミノ)エチル]-4-メチルモルホリン-4-イウム-モノクロリド;

- 1-[2-(2-アミノフェニルアミノ)エチル]-1-エチル-ピペリジニウム-モノクロリド;

- 1-[2-(2-アミノフェニルアミノ)エチル]-1,4-ジメチル-ピペラジン-1-イウム-モノクロリド;

- 4-[2-(1-メチルピペリジニウム)エトキシ]-N₂-[2-(1-メチル-ピペリジニウム)エチル]ベンゼン-1,2-ジアミン-ジクロリド;

- 1-[2-(2-アミノ-5-メチルスルファニルフェニルアミノ)エチル]-1-メチルピペリジニウム-モノクロリド;

- 1-[2-(2-アミノフェニルアミノ)エチル]-1-

メチル-ピロリジニウム-モノクロリド;

- [3-(2-アミノフェニルアミノ)プロピル]ジエチルメチルアンモニウム-モノクロリド;

- N,N'-ビス[2-(1-メチルピペリジニウム)エチル]ベンゼン-1,2-ジアミン-ジクロリド;

- [2-(2-アミノ-4-メチルフェニルアミノ)エチル]トリメチルアンモニウム-モノクロリド; 及びそれらの酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の化合物。

10 【請求項5】 酸付加塩類が、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、クエン酸塩類、コハク酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から選択されることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項に記載の式(I)の化合物の、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の酸化染色用の酸化ベース、カップラー又は自己酸化染料としての使用。

【請求項7】 染色に適した媒体に、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の式(I)の化合物を含有することを特徴とするヒトの毛髪等のケラチン繊維の酸化染色用組成物。

20 【請求項8】 前記式(I)の化合物が、染色用組成物の全重量に対して0.0005~12重量%であることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 前記式(I)の化合物が、染色用組成物の全重量に対して0.005~6重量%であることを特徴とする請求項8に記載の組成物。

30 【請求項10】 パラ-フェニレンジアミン類、ビス(フェニル)アルキレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類及び複素環ベース類から選択される一又は複数の酸化ベースを含有することを特徴とする請求項7ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】 パラ-フェニレンジアミン類が、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ジエチル-3-メチルアニリン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルアニリン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-クロロアニリン、2-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-フルオロ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-ヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレン

ジアミン、N, N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(β , γ -ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パラ-フェニレンジアミン、N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、2- β -ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2- β -アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン及びN-(β -メトキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、及びそれらの酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項10に記載の組成物。

【請求項12】 ビス(フェニル)アルキレンジアミン類が、N, N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1, 3-ジアミノプロパノール、N, N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(エチル)-N, N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン及び1, 8-ビス(2, 5-ジアミノフェノキシ)-3, 5-ジオキサオクタン、及びそれらの酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項10に記載の組成物。

【請求項13】 パラ-アミノフェノール類が、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール、4-アミノ-2-(β -ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール及び4-アミノ-2-フルオロフェノール、及びそれらの酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項10に記載の組成物。

【請求項14】 オルト-アミノフェノール類が、2-アミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール及び5-アセトアミド-2-アミノフェノール、及びそれらの酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項10に記載の組成物。

【請求項15】 複素環ベース類がピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体から選択されることを特徴とする請求項10に記載の組成物。

【請求項16】 酸化ベースが、染色用組成物の全重量に対して0. 0005~1.2重量%であることを特徴とする請求項10ないし15のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項17】 酸化ベースが、染色用組成物の全重量に対して0. 005~6重量%であることを特徴とする請求項16に記載の組成物。

【請求項18】 メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類及び複素環カップラーから選択される一又は複数のカップラーを含有することを特徴とする請求項7ないし17のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項19】 カップラーが、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β -ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 3-ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール、 α -ナフトール、6-ヒドロキシンドール、4-ヒドロキシンドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシンドリン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、1H-3-メチルピラゾール-5-オン及び1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オン、及びそれらの酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項18に記載の組成物。

【請求項20】 カップラーが、染色用組成物の全重量に対して0. 0001~1.0重量%であることを特徴とする請求項18又は19に記載の組成物。

【請求項21】 カップラーが、染色用組成物の全重量に対して0. 005~5重量%であることを特徴とする請求項20に記載の組成物。

【請求項22】 酸付加塩類が、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、クエン酸塩類、コハク酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から選択されることを特徴とする請求項7ないし21のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項23】 請求項7ないし22のいずれか1項に記載の少なくとも1つの染色用組成物を、空気中又は酸化剤を使用して所望の発色がなされるのに十分な時間ケラチン繊維に適用することを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の酸化染色方法。

【請求項24】 繊維の染色を酸化剤を添加せず、単に大気中の酸素と接触させることで行うことを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項25】 染色用組成物の使用時にのみ添加される、又は、同時に又は逐次別方式で適用される酸化組成物中に存在する酸化剤を使用して、酸性、中性もしくはアルカリ性のpHで発色させることを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項26】 酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭素塩、過ホウ酸塩及び過硫酸塩等の過酸塩類、及びペルオキシダーゼ及び2電子オキシドレダクターゼ等の酵素から選択されることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項27】 第1の区画部が請求項7ないし22のいずれか1項に記載された染色用組成物を含有し、第2の区画部が酸化組成物を含有することを特徴とする多区画染色具又は多区画染色キット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、Zが第4級化された脂肪族鎖及び少なくとも1つの第4級化され飽和した環を有する脂肪族鎖から選択される、少なくとも1つのカチオン性のZ基を含有する、新規のモノベンゼン性オルト-フェニレンジアミン類、ケラチン繊維の酸化染色におけるそれらの使用、それらを含有する染色用組成物及びそれらを使用する酸化染色方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を、酸化染料先駆物質、特に、一般に酸化ベースといわれているパラ-フェニレンジアミン類、オルト-アミノフェノール類又はパラ-アミノフェノール類及び複素環化合物類、例えばジアミノピラゾール誘導体を含有する染色用組成物で染色することが知られている。酸化染料先駆物質すなわち酸化ベースは、酸化物質と組み合わされて、酸化縮合プロセスにより、着色した化合物及び染料を生じる無色かわずかに着色した化合物である。また、これらの酸化ベースをカップラー又は調色剤と組み合わせることにより、酸化ベースにより得られる色調を変化させることも知られており、このようなものは芳香族のメタ-ジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類及びある種の複素環化合物から特に選択される。酸化ベース及びカップラーとして使用される様々な分子により、広範囲の色調を得ることが可能になる。

【0003】 これら酸化染料により得られる、いわゆる「永久的」な着色は、いくつかの要求をさらに満足させるものでなくてはならない。例えば、毒生物学的な欠点がなく、所望の強さの色調が得られ、外的要因(光、悪天候、洗浄、パーマネントウェーブ処理、発汗及び摩擦)に対して良好な耐性があるのでなくてはならない。また、染料は白髪をカバーするものでなければならず、最後に、可能な限り非選択的、すなわち、実際には先端と末端の間で敏感度(すなわち傷み具合)が異なりうる、同じケラチン繊維の長さに沿って可能な限り色差が小さくなるようにしなければならない。

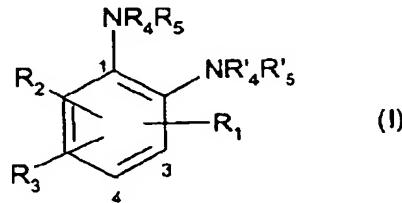
【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本出願人は、全く驚くべきことに、また予期しないことに、Zが第4級化された脂肪族鎖及び少なくとも1つの第4級化され飽和した環を有する脂肪族鎖から選択される、少なくとも1つのカチオン性のZ基を含有する、以下に定義する式(1)の新規ファミリーのモノベンゼン性オルト-フェニレンジアミンが、酸化染色用の自己酸化

化合物(self-oxidizing compounds)又はカップラー又は酸化ベースとしての使用に適切であり、ケラチン繊維が受けるであろう種々の処理に対して優れた耐性を有し、広範囲の色調において強い着色に至らしめる染色用組成物が得られることを見出した。最後に、これらの組成物は容易に合成可能であることが証明されている。これらの発見が本発明の基礎を形成する。

【0005】 よって、本発明の第1の主題は、以下の式(1)：

10 【化3】



{上式(I)中、

- ・ R₁、R₂ 及び R₃ は同一でも異なっていてもよく、水素原子；ハロゲン原子；Z基；(C₁~C₆)アルキルカルボニル基；アミノ(C₁~C₆)アルキルカルボニル基；N-Z-アミノ(C₁~C₆)アルキルカルボニル基；N-(C₁~C₆)アルキルアミノ(C₁~C₆)アルキルカルボニル基；N, N-ジ(C₁~C₆)アルキルアミノ(C₁~C₆)アルキルカルボニル基；アミノ(C₁~C₆)アルキルカルボニル(C₁~C₆)アルキル基；N-Z-アミノ(C₁~C₆)アルキルカルボニル(C₁~C₆)アルキル基；N, N-ジ(C₁~C₆)アルキルアミノ(C₁~C₆)アルキルカルボニル(C₁~C₆)アルキル基；カルボキシル基；(C₁~C₆)アルキルカルボキシル基；C₁~C₆アルキルスルホニル基；アミノスルホニル基；N-Z-アミノスルホニル基；N-(C₁~C₆)アルキルアミノスルホニル基；N, N-ジ(C₁~C₆)アルキルアミノスルホニル基；C₁~C₆アミノスルホニルアルキル基；N-Z-アミノスルホニル(C₁~C₆)アルキル基；N-(C₁~C₆)アルキルアミノスルホニル(C₁~C₆)アルキル基；N, N-ジ(C₁~C₆)アルキルアミノスルホニル(C₁~C₆)アルキル基；カルバミル基；N-(C₁~C₆)アルキルカルバミル基；N, N-ジ(C₁~C₆)アルキルカルバミル基；カルバミル(C₁~C₆)アルキル基；N-(C₁~C₆)アルキルカルバミル(C₁~C₆)アルキル基；N, N-ジ(C₁~C₆)アルキルカルバミル(C₁~C₆)アルキル基；C₁~C₆アルキル基；C₁~C₆モノヒドロキシアルキル基；C₂~C₆ポリヒドロキシアルキル基；(C₁~C₆)アルコキシ(C₁~C₆)アルキル基；C₁~C₆トリフルオロアルキル基；シアノ基；OR₆又はSR₆の基；(C₁~C₆)アルキルカルボニル、(C₁~C₆)アルキルカルボキシル、トリフルオロ(C₁~C₆)アルキルカルボニル、アミノ(C₁~C₆)アルキルカルボニル、N-Z

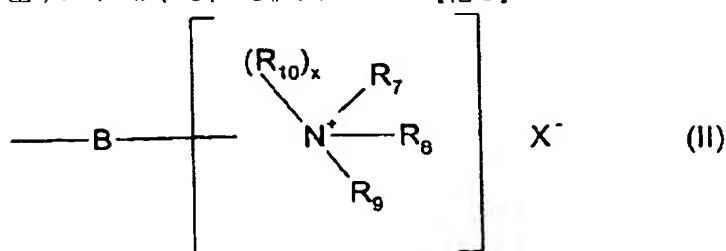
-アミノ(C_1-C_6)アルキルカルボニル、 $N-(C_1-C_6)$ アルキルアルアミノ(C_1-C_6)アルキルカルボニル、 N,N -ジ(C_1-C_6)アルキルアルアミノ(C_1-C_6)アルキルカルボニル、(C_1-C_6)アルキルカルボキシル、カルバミル、 $N-(C_1-C_6)$ アルキルカルバミル、 N,N -ジ(C_1-C_6)アルキルカルバミル、 C_1-C_6 アルキスルホニル、アミノスルホニル、 $N-Z$ -アミノスルホニル、 $N-C_1-C_6$ アルキルアミノスルホニル、 N,N -ジ(C_1-C_6)アルキルアルアミノスルホニル、チオカルバミル又はホルミル基で保護されたアミノ基、又はZ基で保護されたアミノ基であって、結合手Bが、該アミノ基の窒素原子に直接結合するケトン官能基を有するもの；又はアミンが、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル、 C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル、(C_1-C_6)アルキルカルボニル、カルバミル、 $N-(C_1-C_6)$ アルキルカルバミル、 C_1-C_6 アルキスルホニル、ホルミル、トリフルオロ(C_1-C_6)アルキルカルボニル、(C_1-C_6)アルキルカルボキシル及びチオカルバミル基から選択される一又は二の同一又は異なる基で置換された C_1-C_6 アミノアルキル基を表し；

・ R_6 は、 C_1-C_6 アルキル基； C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル基； C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル基；Z基；(C_1-C_6)アルコキシ(C_1-C_6)アルキル基；アリール基；ベンジル基；カルボキシ(C_1-C_6)アルキル基；(C_1-C_6)アルキルカルボキシ(C_1-C_6)アルキル基；シアノ(C_1-C_6)アルキル基；カルバミル(C_1-C_6)アルキル基； $N-(C_1-C_6)$ アルキルカルバミル(C_1-C_6)アルキル基； N,N -ジ(C_1-C_6)アルキルカルバミル(C_1-C_6)アルキル基； $N-(C_1-C_6)$ アルキルアミノスルホニル(C_1-C_6)アルキル基； N,N -ジ(C_1-C_6)アルキルアミノスルホニル(C_1-C_6)アルキル基； $N-(C_1-C_6)$ アルキルアルアミノスルホニル(C_1-C_6)アルキル基； N,N -ジ(C_1-C_6)アルキルアミノスルホニル(C_1-C_6)アルキル基；(C_1-C_6)アルキルスルフィニル(C_1-C_6)アルキル基；(C_1-C_6)アルキルカルボニル(C_1-C_6)アルキル基； C_1-C_6 アミノアルキル基；アミンが、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル、 C_2-C_6 ポリヒドロキシア

ル基、 C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル、 C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル、(C_1-C_6)アルキルカルボニル、ホルミル、トリフルオロ(C_1-C_6)アルキルカルボニル、(C_1-C_6)アルキルカルボキシル、カルバミル、 $N-(C_1-C_6)$ アルキルカルバミル、 N,N -ジ(C_1-C_6)アルキルカルバミル、チオカルバミル及び C_1-C_6 アルキルスルホニル基、及びZ基から選択される一又は二の同一又は異なる基で置換された C_1-C_6 アミノアルキル基を表し；
 10 R_4 、 R'_4 、 R_5 及び R'_5 は同一でも異なっていてもよく、水素原子；Z基； C_1-C_6 アルキル基； C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル基； C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル基；(C_1-C_6)アルコキシ(C_1-C_6)アルキル基；アリール基；ベンジル基；シアノ(C_1-C_6)アルキル基；カルバミル(C_1-C_6)アルキル基； $N-(C_1-C_6)$ アルキルカルバミル(C_1-C_6)アルキル基； N,N -ジ(C_1-C_6)アルキルカルバミル(C_1-C_6)アルキル基；チオカルバミル(C_1-C_6)アルキル基； C_1-C_6 トリフルオロアルキル基； C_1-C_6 スルホアルキル基；(C_1-C_6)アルキルカルボキシ(C_1-C_6)アルキル基；(C_1-C_6)アルキルスルフィニル(C_1-C_6)アルキル基； C_1-C_6 アミノスルホニルアルキル基； $N-Z$ -アミノスルホニル(C_1-C_6)アルキル基； $N-(C_1-C_6)$ アルキルアミノスルホニル(C_1-C_6)アルキル基；(C_1-C_6)アルキルカルボニル(C_1-C_6)アルキル基； C_1-C_6 アミノアルキル基；アミンが、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル、 C_2-C_6 ポリヒドロキシア

20 R_6 は、 C_1-C_6 アルキル基； C_1-C_6 アミノスルホニルアルキル基； $N-Z$ -アミノスルホニル(C_1-C_6)アルキル基； $N-(C_1-C_6)$ アルキルアミノスルホニル(C_1-C_6)アルキル基；(C_1-C_6)アルキルカルボニル(C_1-C_6)アルキル基； C_1-C_6 アミノアルキル基；アミンが、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル、 C_2-C_6 ポリヒドロキシア

30 R_6 は、 C_1-C_6 アルキルカルボニル、カルバミル、 $N-(C_1-C_6)$ アルキルカルバミル、又は N,N -ジ(C_1-C_6)アルキルカルバミル、 C_1-C_6 アルキルスルホニル、ホルミル、トリフルオロ(C_1-C_6)アルキルカルボニル、(C_1-C_6)アルキルカルボキシル及びチオカルバミル基から選択される一又は二の同一又は異なる基、又はZ基で置換された C_1-C_6 アミノアルキル基を表し；
 ・Zは次の式(I I)：
 【化4】



[上式(I I)中：

・Bは、好ましくは1～14の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、酸素、硫黄もしくは窒

素原子等の一又は複数のヘテロ原子が挿入されていてもよく、一又は複数のヒドロキシル又は C_1-C_6 アルコキシ基で置換されていてもよく、一又は複数のケトン官

能基を担持していてもよい結合手であり；

・ R_7 、 R_8 及び R_9 は同一でも異なっていてもよく、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基、 $(C_1 - C_6)$ アルコキシ $(C_1 - C_6)$ アルキル基、シアノ $(C_1 - C_6)$ アルキル基、アリール基、ベンジル基、カルバミル $(C_1 - C_6)$ アルキル基、トリ $(C_1 - C_6)$ アルキルシラン $(C_1 - C_6)$ アルキル基、又はアミンが $(C_1 - C_6)$ アルキルカルボニル、カルバミル又は $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル基で保護された $C_1 - C_6$ アミノアルキル基を表し； R_7 、 R_8 及び R_9 基の2つは、それらが結合している窒素原子と共に、飽和した5又は6員の炭素環又は一又は複数のヘテロ原子を含有する環、例えばピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環又はモルホリン環を形成可能であり、該環は非置換又は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアノ $(C_1 - C_6)$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、トリ $(C_1 - C_6)$ アルキルシラン $(C_1 - C_6)$ アルキル基、アミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、 $(C_1 - C_6)$ アルキルカルボニル基、チオ基、 $C_1 - C_6$ チオアルキル基、 $C_1 - C_6$ アルキルチオ基、アミノ基、又は $(C_1 - C_6)$ アルキルカルボニル、カルバミルもしくは $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル基で保護されたアミノ基で置換され得るものであり；また、 R_7 、 R_8 及び R_9 基の1つは、第1のZ基と同一又は異なる第2のZ基を表し得るものであり；

・ X は一価又は二価のアニオンを表し、好ましくは塩素、臭素、フッ素又はヨウ素等のハロゲン原子、水酸化物、ヒドロゲノスルファート(hydrogenosulphate)又は硫酸メチルもしくは硫酸エチル等の硫酸 $(C_1 - C_6)$ アルキルから選択され；

・ R_{10} は、 $C_1 - C_6$ アルキル基； $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基； $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基；アリール基；ベンジル基； $C_1 - C_6$ アミノアルキル基、アミンが $(C_1 - C_6)$ アルキルカルボニル、カルバミル又は $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル基で保護された $C_1 - C_6$ アミノアルキル基；カルボキシ $(C_1 - C_6)$ アルキル基；シアノ $(C_1 - C_6)$ アルキル基；カルバミル $(C_1 - C_6)$ アルキル基； $C_1 - C_6$ トリフルオロアルキル基；トリ $(C_1 - C_6)$ アルキルシラン $(C_1 - C_6)$ アルキル基； $C_1 - C_6$ スルホンアミドアルキル基； $(C_1 - C_6)$ アルキルカルボキシ $(C_1 - C_6)$ アルキル基； $(C_1 - C_6)$ アルキルスルフィニル $(C_1 - C_6)$ アルキル基； $(C_1 - C_6)$ アルキルスルホニル基； $(C_1 - C_6)$ アルキル基； $(C_1 - C_6)$ アルキルケト $(C_1 - C_6)$ アルキル基； $N - (C_1 - C_6)$ アルキルカルバミル $(C_1 - C_6)$ アルキル基； $N - (C_1 - C_6)$ アルキルスルホンアミド $(C_1 - C_6)$ アルキル基を表し；

・ x は0又は1の整数で；次の条件：

— x = 0 の場合、結合手 B は R_7 ないし R_9 基を担持する窒素原子に結合しており；

— x = 1 の場合、 R_7 ないし R_9 基の2つは、それらが結合している窒素原子と共に、上述した5又は6員の飽和した環を形成し；結合手 B は該飽和した環の炭素原子により担持されている、を有するものである] の基を表し；

— Z 基の数は少なくとも1であり；

10 — R_4 及び／又は R_5 及び／又は R_6 及び／又は R_7 が、結合手 B がケトン官能基を含有するアルキル鎖を表す Z 基である場合、該ケトン官能基は $-NR_4R_5$ 又は $-NR'_4R'_5$ の窒素原子に直接結合しない；と理解される} の新規のオルト-フェニレンジアミン類、及びその酸付加塩類にある。

【0006】上述したように、これら新規の式(I)のオルト-フェニレンジアミン類は、ケラチン繊維の酸化染色に使用可能な化合物であり、酸化ベース及びカップラー、又は自己酸化化合物、すなわち大気中の酸素以外の20任意の酸化剤を使用することなくケラチン繊維を染色可能な化合物のように作用するといった利点を有する。これら本発明の新規の式(I)のオルト-フェニレンジアミン類を含有する酸化染色用組成物により、非常に広範囲の色調を有する強い着色が付与される。さらに、これら式(I)のオルト-フェニレンジアミン類を使用して得られた着色は、種々の外的要因(光、悪天候、洗浄、パーマネントウェーブ処理、発汗、摩擦)の作用に対して優れた耐性を有する。

【0007】上述した式(I)において、アルキル及びア30ルコキシ基は、直鎖状又は分枝状であり得る。

【0008】上述した式(I)の化合物として、特に：

— {2-[2-アミノフェニルアミノ]エチル}トリメチルアンモニウム-モノクロリド-モノヒドарат；
 — [2-(2-アミノ-5-クロロフェニルアミノ)エチル]トリメチルアンモニウム-モノクロリド；
 — [2-(2-アミノ-6-クロロフェニルアミノ)エチル]トリメチルアンモニウム-モノクロリド；
 — [2-(2-アミノ-4-クロロフェニルアミノ)エチル]トリメチルアンモニウム-モノクロリド；
 — {2-[2-アミノ-4-クロロ-5-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニルアミノ]エチル}トリメチルアンモニウム-モノクロリド；
 — [2-(2-アミノ-5-メトキシフェニルアミノ)エチル]トリメチルアンモニウム-モノクロリド；
 — [2-(2-アミノフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウム-モノブロミド；
 — 4-[2-(2-アミノフェニルアミノ)エチル]-4-メチルモルホリン-4-イウム-モノクロリド；
 — 1-[2-(2-アミノフェニルアミノ)エチル]-1-エチル-ピペリジニウム-モノクロリド；
 50

- 1-[2-(2-アミノフェニルアミノ)エチル]-1,4-ジメチルピペラジン-1-イウム-モノクロリド；
- 4-[2-(1-メチルピペリジニウム)エトキシ]-N₂-[2-(1-メチルピペリジニウム)エチル]ベンゼン-1,2-ジアミン-ジクロリド；
- 1-[2-(2-アミノ-5-メチルスルフアニルフェニルアミノ)エチル]-1-メチルピペリジニウム-モノクロリド；
- 1-[2-(2-アミノフェニルアミノ)エチル]-1-メチルピロリジニウム-モノクロリド；
- [3-(2-アミノフェニルアミノ)プロピル]ジエチルメチルアンモニウム-モノクロリド；
- N,N'-ビス[2-(1-メチルピペリジニウム)エチル]ベンゼン-1,2-ジアミン-ジクロリド；
- [2-(2-アミノ-4-メチルフェニルアミノ)エチル]トリメチルアンモニウム-モノクロリド；及びこれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0009】本発明の式(I)の化合物は、従来技術でよく知られた方法、例えば対応するカチオン性のニトロ化合物(カチオン性のオルト-ニトロアニリン類)を還元することにより、容易に得ることができる。この還元工程(第1級芳香族アミンの生成)は、続いて塩化を行っても行わなくてもよく、一般的には、便宜上、合成の最終工程である。この還元は、式(I)の化合物の調製に至る一連の反応におけるより初期の段階で行うこともでき、よく知られている方法に従い、生じた第1級アミンを(例えばアセチル化、ベンゼンスルホン化等の工程により)「保護」する必要があり、ついで、所望の置換又は変性(第4級化を含む)を行い、アミン官能基を(一般的には酸性媒体中で)「脱保護」することによって終了する。合成が完了した時に、必要に応じて、本発明の式(I)の化合物を、従来技術においてよく知られている方法、例えば結晶化又は蒸留により回収する。

【0010】本発明の他の主題は、本発明の式(I)の化合物の、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、例えば毛髪の酸化染色用の酸化ベース、カップリングベース又は自己酸化染料としての使用にある。

【0011】本発明の式(I)の化合物は、好ましくはケラチン繊維の酸化染色用のカップラーとして使用される。

【0012】また本発明は、染色に適した媒体に、少なくとも1つの本発明の式(I)の化合物を含有することを特徴とする、ケラチン物質、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の酸化染色用組成物に関する。

【0013】本発明の式(I)の化合物(類)及び/又はこれらの酸付加塩類は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約0.0005～1.2重量%、より好ましくは0.005～6重量%である。

【0014】本発明の好ましい実施態様において、染色用組成物は酸化染色で従来より使用されている酸化ベ

ス類から選択することができる一又は複数の酸化ベースをさらに含有し、このようなものとしては、特にパラ-フェニレンジアミン類、ビス(フェニル)アルキレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類及び複素環ベース類を挙げができる。

- 【0015】特に挙げられるパラ-フェニレンジアミン類は、例えば、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ジエチル-3-メチルアニリン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルアニリン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-クロロアニリン、2-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-フルオロ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-ヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(β,γ-ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パラ-フェニレンジアミン、N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2-β-アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン及びN-(β-メトキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、及びこれらの酸付加塩類である。

【0016】上述したパラ-フェニレンジアミン類の中でも、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン及び2-β-アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン及びこれらの酸付加塩類が特に好ましい。

【0017】特に挙げられるビス(フェニル)アルキレンジアミン類は、例えば、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミ

ン、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(エチル)-N,N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン及び1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,5-ジオキサオクタン、及びそれらの酸付加塩類である。

【0018】特に挙げられるパラ-アミノフェノール類は、例えば、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-(β-ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール及び4-アミノ-2-フルオロフェノール、及びそれらの酸付加塩類である。

【0019】特に挙げられるオルト-アミノフェノール類は、例えば、2-アミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール及び5-アセトアミド-2-アミノフェノール、及びそれらの酸付加塩類である。

【0020】特に挙げられる複素環ベース類は、例えば、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体である。

【0021】これらの酸化ベースが使用される場合、それらは染色用組成物の全重量に対して好ましくは約0.0005~1.2重量%、より好ましくは約0.005~6重量%である。

【0022】上述した式(I)の化合物(類)に加えて、本発明の染色用組成物は、従来より酸化染色で使用されるカップラーから選択され得る一又は複数のカップラーをさらに含有し、このようなものとしては、特にメタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタジフェノール類及び複素環カップラー、例えばインドール誘導体、インドレン誘導体、ピリジン誘導体及びピラゾロン、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0023】これらのカップラーは特に、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール、α-ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシインドリン、2,6-ジヒドロキシ-4

-メチルピリジン、1H-3-メチルピラゾール-5-オン及び1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オン、及びそれらの酸付加塩類から選択される。

【0024】これらのカップラーが存在する場合、それらは染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約0.0001~1.0重量%、さらに好ましくはこの重量に対して約0.005~5重量%である。

【0025】本発明で使用可能な【式(I)の化合物、酸化ベース及びカップラー】の酸付加塩類は、特に塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、クエン酸塩類、コハク酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から一般的に選択される。

【0026】染色に適した媒体(又は支持体)は、一般的に、水、又は水に十分に溶解しない化合物を溶解させるための少なくとも1種の有機溶媒と水との混合物からなる。有機溶媒としては、例えば、C₁-C₄低級アルカノール類、例えばエタノール及びイソプロパノール；グリセロール；グリコール類及びグリコールエーテル類、例えば2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル及びモノメチルエーテル、及び芳香族アルコール類、例えばベンジルアルコール又はフェノキシエタノール、それらの類似物及び混合物を挙げることができる。溶媒類は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約1~4.0重量%、さらに好ましくは約5~30重量%の割合で存在し得る。

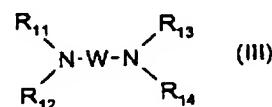
【0027】本発明の染色用組成物のpHは、一般的には約3~1.2、好ましくは約5~1.1である。これは、ケラチン繊維の染色において通常使用される酸性化剤又は塩基性化剤を使用して、所望の値に調節することができる。

【0028】酸性化剤としては、例えば、無機酸又は有機酸、例えば、塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸類、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸及び乳酸、及びスルホン酸類を挙げることができる。

【0029】塩基性化剤としては、例えば、アンモニア水、アルカリ性炭酸塩類、アルカノールアミン類、例えばモノ-、ジ-及びトリエタノールアミンとその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び次の式(I)

40 I) :

【化5】



[ここで、Wは、C₁-C₆アルキル基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり；R₁₁、R₁₂、R₁₃及びR₁₄は同一でも異なっていてもよく、水素原子、C₁-C₆アルキル基又はC₁-C₆ヒドロキシアルキル基を表す]の化合物を挙げること

ができる。

【0030】本発明の酸化染色用組成物は、特に色調を変化させ、光沢を富ませるために少なくとも1つの直接染料をさらに含有することもできる。

【0031】また、本発明の染色用組成物は、従来より毛髪の染色用組成物に使用されている種々のアジュバント類、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性の界面活性剤又はそれらの混合物、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性のポリマー類又はそれらの混合物、無機又は有機の増粘剤、酸化防止剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、パッフラー、分散剤、パッケージング剤(packaging agents)、例えば揮発性であってもなくてもよく、変性していくてもいいなくてもよいシリコーン、皮膜形成剤、セラミド類、防腐剤及び乳白剤を含有してもよい。

【0032】言うまでもなく、当業者であれば、本発明の酸化染色用組成物に固有の有利な特性が、考えられる添加により悪影響を全く受けないか、実質的には受けないよう留意して、これらの任意の付加的な化合物を選択するであろう。

【0033】本発明の染色用組成物は、種々の形態、例えば、液体、クリーム又はゲルの形態、又はケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適した任意の他の形態にすることができる。

【0034】さらに本発明は、上述した染色用組成物を使用する、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色方法に関する。この方法は、上述した少なくとも1つの染色用組成物を、空気中で、又は酸化剤を使用して所望の発色をさせるのに十分な時間繊維に適用するものである。染色用組成物は、酸化工程を促進するために、ある種の酸化触媒を含有してもよい。

【0035】本発明の方法の第1の実施態様において、繊維の着色は酸化剤を添加せず、単に大気中の酸素と接触させることで行うことができる。

【0036】本発明の方法の第2の実施態様においては、上述した少なくとも1つの染色用組成物を繊維に適用し、染色用組成物の使用時にのみ添加される、又は、同時に又は逐次別方式で適用される酸化組成物中に存在する酸化剤を使用して、酸性、中性又はアルカリ性のpHで発色させるものである。この本発明の染色方法の第2の実施態様では、染色に適した媒体中に、発色させるのに十分な量の少なくとも1つの酸化剤を含有せしめるなる酸化組成物と、上述した染色用組成物とを使用時に混合する。ついで、得られた混合物をケラチン繊維に適用し、約3~50分、好ましくは約5~30分間放置した後、繊維をすすいで、シャンプーで洗髪し、再度すいで乾燥させる。

【0037】上述した酸化組成物中に存在する酸化剤は、ケラチン繊維の酸化染色で従来的に使用されている酸化剤から選択することができ、このようなものとして

は、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭素塩類、及び過酸塩類、例えば過ホウ酸塩及び過硫酸塩、及び酵素、例えばペルオキシダーゼ及び2電子オキシドレダクターゼが挙げられる。過酸化水素が特に好ましい。

【0038】上述した酸化剤を含有する酸化組成物のpHは、染色用組成物と混合した後に得られる、ケラチン繊維に適用される混合組成物のpHが、好ましくは約3~12、さらに好ましくは約5~11になるような値である。これは、ケラチン繊維の染色に通常使用される、上述したような、酸性化剤又は塩基性化剤により、所望の値に調節される。

【0039】また、上述した酸化組成物は、毛髪の染色用組成物に従来的に使用されている、上述したような種々のアジュバントをさらに含有してもよい。

【0040】最終的にケラチン繊維に適用される組成物は、種々の形態、例えば、液体、クリーム、ゲルの形態、又はケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適した任意の他の形態にすることができる。

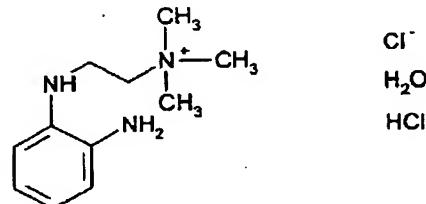
【0041】本発明の他の主題は、多区画染色具又は「キット」又は任意の他の多区画包装システムにあり、その第1の区画部は上述した染色用組成物を含み、第2の区画部は上述した酸化組成物を含む。これらの染色具は、毛髪に所望の混合物を塗布する手段を具備せしめたものであってよく、このようなものとしては、例えば、本出願人の仏国特許第2586913号に記載されているものを挙げることができる。

【0042】

【実施例】次に本発明の実施例を例証するが、これらは本発明を限定するものではない。

30 調製例： {2-[2-アミノフェニルアミノ]エチル}トリメチルアンモニウム-モノクロリド-ヒドロクロリド-モノヒドロアートの調製

【化6】



40 a) N,N-ジメチル-N'-(2-ニトロフェニル)エタン-1,2-ジアミンの第4級化
62.7 g (0.3モル)のN,N-ジメチル-N'-(2-ニトロフェニル)エタン-1,2-ジアミン、34.4 ml (0.36モル)の硫酸ジメチルと900 mlの酢酸エチルの懸濁液を調製し、45~50°Cで2時間攪拌した。結晶性の沈殿物を濾過し、酢酸エチルで数回洗浄し、最少量の無水エタノールで再度糊状にし(reimpaste)、50°C、真空下で乾燥させた。150°C [コフラー(Kofler)]で溶解する黄色結晶が90.5 g得られた。この生成物の元素分析を、C₁₂H₂₁N₃O₆Sとして算出

した：

%	C	H	N	O	S
理論値	42.98	6.31	12.53	28.62	9.56
実測値	42.91	6.35	12.52	28.53	9.63

【0043】b) 還元

60.3 g (0.18モル)の先の工程で得られた化合物、15 gの5%パラジウム炭(palladium-on-charcoal) (50%の水分を含有)、300 mlの96°エタノール及び300 mlの水をハイドロジェネータ(hydrogenator)に配した。徐々に温度を70°Cまで上げ、約8バルの水素圧において、1時間30分還元した。窒素下にて触媒を濾過した後、36%の塩酸100 mlに濾液を注ぎ、減圧下で蒸発乾固させた。

%	C	H	N	O	Cl
理論値	46.48	8.16	14.78	5.63	24.95
実測値	46.79	8.11	14.84	5.08	25.48

【0045】実施例1ないし4のアルカリ性媒体における染色

以下の本発明の染色用組成物を調製した(含有量はグラム)：

実施例	1	2	3	4
12-[2-アミノフェニルアミノ]エチルトリメチルアンモニウム-モノクロリド-ヒドロクロリド-モノヒドロート [式(1)の化合物]	0.852	0.852	0.852	0.852
バラ-トルイレンジアミン-ジヒドロクロリド(酸化ベース)	0.585	—	—	—
メタ-アミノフェノール(カッパー)	—	0.327	—	—
3,7-ジアミノピラゾロピリミジン-ジヒドロクロリド(酸化ベース)	—	—	0.666	—
2,4-ジアミノフェノキシエタノール-ジヒドロクロリド(カッパー)	—	—	—	0.723
第1の共通の染色支持体	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水	全体を 100gにする量	全体を 100gにする量	全体を 100gにする量	全体を 100gにする量

(*) 第1の共通の染色支持体：

- 96°エタノール 1.8 g
- メタ重硫酸ナトリウムの35%水溶液 0.68 g
- ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩 1.1 g
- 20%のアンモニア水 1.0 g

【0046】使用時に、上述した各々の染色用組成物を、pHが3であり、同重量の20容量の過酸化水素水(6重量%)と混合した。得られた混合物を、白髪を90%含有するパーマネントウエーブがかったグレイの髪の束に30分間適用した。ついで、髪の束をすすぎ、通

【0044】得られた結晶性化合物を約5Nの無水塩酸エタノールに、数回溶解させ、水酸化カリウム上において、真空下、40°Cで乾燥させた。236~240°C(コフラー)で分解を伴い溶解する{2-[2-アミノフェニルアミノ]エチル}トリメチルアンモニウム-クロリド-ヒドロクロリド-モノヒドロートの白色結晶が21.2 g得られた。この生成物の元素分析を、C₁₁H₂₁N₃Cl₁・H₂Oとして算出した：

【表1】

常のシャンプーを用いて洗髪を行い、再度すすぎで乾燥した。

得られた色調を次の表に示す：

【表2】

実施例	染色 pH	得られた色調
1	10±0.2	帯灰色のマホガニー・チェスナット色
2	10±0.2	緑
3	10±0.2	マットで帯灰色の明るいチェスナット色
4	10±0.2	明るい緑色

【0047】実施例5ないし8の中性媒体における染色 ム) :

以下の本発明の染色用組成物を調製した(含有量はグラ

【表3】

実施例	5	6	7	8
{2-[2-アミノフェニルアミノ]エチル}トリメチルアンモニウム-モノクロリド-ヒドロクロリド-モノヒドロアート [式(I)の化合物]	0.852	0.852	0.852	0.852
4-ヒドロキシインドール(カッブラー)	0.399	—	—	—
4,5-ジアミノ-1-エチル-3-メチルピラゾール-ジヒドロクロリド(酸化ベース)	—	—	0.639	—
1,3-ジヒドロキシベンゼン(カッブラー)	—	—	—	0.33
第2の共通の染色支持体	(**)	(**)	(**)	(**)
脱塩水	全体を 100gに する量	全体を 100gに する量	全体を 100gに する量	全体を 100gに する量

(**) 第2の共通の染色支持体 :

- 96° エタノール 18 g
- K_2HPO_4 / KH_2PO_4 (1.5M/1M) バッファー 10 g
- メタ重亜硫酸ナトリウム 0.68 g
- ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩 1.1 g

【0048】使用時に、上述した各々の染色用組成物 常のシャンプーを用いて洗髪を行い、再度すすいで乾燥を、pHが3であり、同重量の20容量の過酸化水素水 30 した。
(6重量%)と混合した。得られた混合物を、白髪を90 得られた色調を次の表に示す:
%含有するパーマネントウエーブがかかったグレイの髪 【表4】
の束に30分間適用した。ついで、髪の束をすすぎ、通

実施例	染色 pH	得られた色調
5	5.7±0.2	帯金灰色の明るいブロンド色
6	5.7±0.2	マットな帯金色の明るいブロンド色
7	5.7±0.2	帯金灰色の非常に明るいブロンド色
8	5.7±0.2	帯金色の非常に明るいブロンド色

【0049】実施例9ないし12のアルカリ性媒体における染色 ム) :

以下の本発明の染色用組成物を調製した(含有量はグラ

【表5】

実施例	9	10	11	12
{2-[2-アミノフェニルアミノ]エチル}トリメチルアンモニウム-モノクロリド-ヒドロクロリド-モノヒドロラート【式(1)の化合物】	0.852	0.852	0.852	0.852
4-ヒドロキシンドール(カップラー)	0.399	—	—	—
1,3-ジヒドロキシベンゼン(カップラー)	—	0.33	—	—
4,5-ジアミノ-1-エチル-3-メチルピラゾール-ジヒドロクロリド(酸化ベース)	—	—	—	0.639
第1の共通の染色支持体	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水	全体を 100gに する量	全体を 100gに する量	全体を 100gに する量	全体を 100gに する量

(*) 第1の共通の染色支持体：これは、上述した実施例1ないし4で使用したものと同一である。

【0050】使用時に、上述した各々の染色用組成物を、 6×10^{-3} モル%の過硫酸アンモニウムを含有する、同重量の水溶液と混合した。得られた混合物を、白髪を90%含有するパーマネントウェーブがかったグ

レイの髪の束に30分間適用した。ついで、髪の束をすぎ、通常のシャンプーを用いて洗髪を行い、再度すくいで乾燥した。

得られた色調を次の表に示す：

【表6】

実施例	染色pH	得られた色調
9	10±0.2	真珠光沢がある帯灰色の明るいブロンド色
10	10±0.2	マットな帶金灰色の明るいブロンド色
11	10±0.2	真珠光沢がある帶金色のナチュラルブロンド色
12	10±0.2	真珠光沢がある帶金色のナチュラルブロンド色

【0051】実施例13ないし16の中性媒体における染色

以下の本発明の染色用組成物を調製した(含有量はグラ

実施例	13	14	15	16
{2-[2-アミノフェニルアミノ]エチル}トリメチルアンモニウム-モノクロリド-ヒドロクロリド-モノヒドロラート【式(1)の化合物】	0.852	0.852	0.852	0.852
3,7-ジアミノピラゾロピリミジン-ジヒドロクロリド(酸化ベース)	0.666	—	—	—
メタ-アミノフェノール(カップラー)	—	0.327	—	—
2,4-ジアミノフェノキシエタノール-ジヒドロクロリド(カップラー)	—	—	0.723	—
バラ-トルイレンジアミン-ジヒドロクロリド	—	—	—	0.585
第2の共通の染色支持体	(**)	(**)	(**)	(**)
脱塩水	全体を 100gに する量	全体を 100gに する量	全体を 100gに する量	全体を 100gに する量

(**) 第2の共通の染色支持体：これは、上述した実施例5ないし8で使用したものと同一である。

【0052】使用時に、上述した各々の染色用組成物を、 6×10^{-3} モル%の過硫酸アンモニウムを含有する、同重量の水溶液と混合した。得られた混合物を、白髪を90%含有するパーマネントウェーブがかったグ

レイの髪の束に30分間適用した。ついで、髪の束をすぎ、通常のシャンプーを用いて洗髪を行い、再度すくいで乾燥した。

得られた色調を次の表に示す：

【表8】

実施例	染色 pH	得られた色調
1 3	5.7±0.2	帯灰色のナチュラルな明るいブロンド色
1 4	5.7±0.2	帯金灰色の明るいブロンド色
1 5	5.7±0.2	帯緑灰色のブロンド色
1 6	5.7±0.2	マットな帯灰色の明るいチェスナット色